

Simposio de Metrología 2008

Pruebas de aptitud técnica en agua residual

María del Rocío Arvizu Torres

Judith Velina Lara Manzano

Yoshito Mitani Nakanishi

Adrian Reyes del Valle

Metrología de Materiales

Centro Nacional de Metrología



**SIMPOSIO
Metrología
2008**

Simposio de Metrología 2008

Introducción



➤ **Pruebas Intralaboratorio**

- ☐ **Equipo, métodos, personal**
- ☐ **Incluye el uso de materiales de referencia**

➤ **Pruebas Interlaboratorio**

- ☐ **Programas “Round-Robin”**

Tipos de pruebas interlaboratorio

Pruebas interlaboratorio:

a) Pruebas de colaboración

- ✓ Los participantes son laboratorios de prueba con **competencia técnica demostrada**,
- ✓ Objetivo es evaluar el **desempeño de nuevos métodos** de medición, **validar** métodos y/o **certificar** materiales de referencia;

b) Pruebas de aptitud técnica (PA)

- ✓ Como parte de un proceso de **acreditación**,
- ✓ para **evaluar su competencia técnica** y mejorar su desempeño analítico.

CENAM ha prestado el servicio de PAs al Sector Ambiental desde 1994.

- Laboratorios del sector ambiental en medición de parámetros en agua residual establecidos por la Norma Mexicana NOM-001-ECOL-96.
- En estos 14 años, este servicio se ha extendido a otras áreas:
 - ✓ Alimentos,
 - ✓ Agrícola,
 - ✓ Salud,
 - ✓ Industria petroquímica,
 - ✓ Minera
 - ✓ América del Sur

- **Desarrollo y mantenimiento de patrones de medición.**
 - ☐ Aseguramiento de la comparabilidad internacional de patrones
 - ☐ Certificación de materiales de referencia
 - ☐ Declaración de CMC.
 - ☐ Colaboración con los INM
- **Fortalecimiento del Sistema Metrológico Nacional.**
 - ☐ Pruebas de aptitud.
 - ☐ Colaboración con Entidades, Industria y Academia.
- **Servicios de la mas alta calidad metrológica**

- **Presentar la aplicación de las pruebas de aptitud técnica, para la evaluación del desempeño de laboratorios de análisis de parámetros de agua residual**
 - ☐ empleando como ejemplo la medición de cadmio (Cd), Normas Mexicanas NMX-AA-051-SCFI-2001 y NMX-AA-060-1981.
 - ☐ Protocolo general
 - ☐ Mejoras implementadas para la automatización del manejo de datos
 - ☐ Estimador estadístico empleado por el CENAM: el Error Cuadrático Medio Relativo (ECMR).
 - ✓ **El ECMR, basado en el uso de valores de referencia con trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI), permitiendo evaluar la competencia técnica.**



Simposio de Metrología 2008

Desarrollo de las Pruebas de Aptitud Técnica



➤ El propósito principal

- ❑ es demostrar el desempeño analítico de los laboratorios participantes
- ❑ promover su mejoramiento continuo,
 - ✓ **Requerimientos normativos,**
 - ✓ **NMX-EC-17025-IMNC-2006 en el punto 5.9**
 - ✓ **Norma ISO/IEC 17011:2004, en su sección 7.15**
 - ✓ **Guía ILAC-G13-2007**
 - ✓ **Norma Mexicana NMX-EC-43/1- IMNC-2005/(ISO/IEC Guide 43-1:1997)– Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios-**

Tipos comunes de programas de pruebas de aptitud:

- comparación de mediciones,
- *pruebas interlaboratorio*,
- prueba de muestra dividida,
- cualitativos,
- con valores conocidos
- procesos parciales.

Procedimiento General

NMX-EC-43/1-IMNC-2005



➤ **Norma NMX-EC-43/1-IMNC-2005, procedimientos disponibles para la determinación del valor asignado:**

☐ **Uso de valores conocidos.**

☐ **Valores de referencia certificados.**

☐

➤ **CENAM emplea valores certificados como valor asignado**

➤ **La evaluación de la aptitud técnica del valor resultado de una medición, se basa en valores certificados trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI)**

☐

☐

➤ **Ello le proporciona al esquema de PA una mayor confiabilidad, Guía ISO 35:2006**

• **Utilización de estimadores estadísticos que incluyan la consideración de efectos de los valores extremos, como el uso de métodos estadísticos robustos o, eliminando valores extremos como lo describe la Norma ISO 5725-2.**

Criterio de evaluación con base a estimadores estadísticos

- **NMX-EC-43/1, los estadísticos de desempeño a emplear deben ser enfocados al cumplimiento del objetivo (Anexo A):**
 - ☐ Medidas de variabilidad, estadísticos robustos y estadísticos cuantitativos.
- **La norma NMX-CH-13528-IMNC-2007, incluye información detallada sobre los diversos estimadores estadísticos de uso en las PA. El más comúnmente empleado es el z -score.**
- **El CENAM utiliza el estadístico Error Cuadrático Medio (ECM), que emplea valores de referencia certificados**
 - ☐ los resultados de los participantes se comparan con valores de magnitudes, emitidos por un Instituto Nacional de Metrología (INM)
 - ☐ el proceso de evaluación es una comparación directa al valor del material de referencia certificado (MRC).
 - ✓ no requiere **de valores asignados por tratamientos puramente estadísticos,**
 - ✓ **no utiliza pruebas de** valores extremos **y**
 - ✓ **no depende del** número de participantes

- Sobre varias mediciones la medida del error, es definida como:

$$MSE(\hat{\theta}) = E \left[(\hat{\theta} - \theta)^2 \right]$$

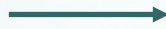
- La medida del error puede estimarse en sus principales contribuciones:

- Sesgo (**b**)

- Varianza (**s**)

- **b** y **s** son estimadores de las dos fuentes más importantes de **error**. (Ambas son variables aleatorias)

MEDICIÓN



Tamaño de error

estimación del error sistemático



sesgo

estimación del error aleatorio



Desv. Est.

El Error Cuadrático Medio (*ECM*), es una medida del tamaño del error experimental, compuesto por estas dos fuentes de error más importantes.

$$ECM = \sqrt{b^2 + s^2}$$

donde:

$$b = |x_{\text{referencia}} - x_{\text{lab}}|$$

$$s^2 = \sum (x_i - x_{\text{lab}})^2 / (n-1)$$

Error cuadrático medio relativo, *ECMR*

El Error Cuadrático Medio Relativo (*ECMR*), es la relación que existe entre el Error Cuadrático Medio y la incertidumbre emitida por el CENAM

$$ECMR = ECM / U = n$$

donde:

U = Incertidumbre de Referencia, $k = 2$ para el nivel de confianza al 95 %

$$ECM = \sqrt{b^2 + s^2}$$

$$ECMR = \sqrt{\left(\frac{b}{U}\right)^2 + \left(\frac{s}{U}\right)^2}$$

Error cuadrático medio relativo, *ECMR*

Manejo de datos



- Los valores *ECMR* obtenidos para los laboratorios participantes se ordenan en forma ascendente.
- Posteriormente un número entero n se utiliza para agrupar los valores de *ECMR* de acuerdo a su valor para cada laboratorio, de la siguiente forma $1 < n$, $2 < n$, $3 < n$, $4 < n$, etc.
- El valor de n se relaciona con el nivel de competencia requerido y se establece de acuerdo al propósito de la prueba, es relativo a la competencia del Instituto Nacional de Metrología (INM).
- El valor de n_c implica ampliar el nivel de confianza alrededor del valor certificado, para formar una población de los laboratorios cuyos resultados cumplen con el desempeño requerido, de acuerdo al propósito establecido.

Error cuadrático medio relativo, *ECMR*

- Con fines de acreditación, los organismos pueden definir previamente un valor n_c (*ECMR_c*) como el valor crítico de aceptación y de esta manera no habrá ambigüedad en los resultados de evaluación.
- En la práctica, en el CENAM el valor crítico n_c (*ECMR_c*) de aceptación es:
 - ☐ establecido para **cada mensurando**, con la aprobación previa de los convocantes de la prueba de aptitud técnica y
 - ☐ es **informado a los participantes** a la PA, a través del protocolo.
- El criterio que el CENAM ha establecido para proponer el valor de n (*ECMR_c*) para cada parámetro se fundamenta en:
 - ☐ la revisión de los estimadores sesgo y coeficiente de variación en diversos métodos oficiales de medición;
 - ☐ en el historial disponible en el CENAM sobre los resultados del *ECMR* de los laboratorios que han participado exitosamente en las pruebas de aptitud realizadas desde el año 1998

z- score

➤ Calificación *z* score

$$z = \frac{(x - x_a)}{\sigma_p}$$

Donde:

z : *z* score

x_R : valor asignado

x_L : valor del laboratorio participante

σ : variabilidad, u del MR

Criterios de evaluación del *z* score

$|z| \leq 2 = \textit{satisfactorio}$

$2 < |z| < 3 = \textit{cuestionable}$

$|z| \geq 3 = \textit{insatisfactorio}$

Observaciones al *z score*

- La idea principal del *z-score* es hacer los valores comparables, no importando el valor medido ó la identidad del analito, la naturaleza de la muestra, el principio fundamental del método de medición o la organización que provea la prueba.
- Es importante enfatizar que la interpretación del *z-score* no se basa en un esquema estadístico que describa observaciones de resultados de los participantes, sino que utiliza un modelo que está basado en el propósito establecido de la PA y éste se representa por σ_p
- Para el uso de valores de consenso, con la finalidad de obtener la estimación del mejor valor, es indispensable realizar pruebas de valores extremos

Resultados y discusión

➤ Automatización

- ☐ Para efecto de mantener la confidencialidad, facilitar el manejo de datos, disminuir la ocurrencia de errores y tiempo
 - ✓ procedimiento semi-automático para asignar un código confidencial a cada laboratorio,
 - ✓ recolectar los resultados por un portal de Internet u otro medio electrónico y
 - ✓ elaborar un informe que contenga toda la información recibida, agrupada de manera clara y útil para todos los involucrados.

➤ Asignación del valor

- ❑ En la asignación del valor certificado, se utilizan métodos analíticos de fundamento diferente (ISO 35, 2004) : Cd en agua
 - ✓ **preparación gravimétrica,**
 - ✓ **espectrofotometría de absorción atómica y**
 - ✓ **espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.**

El valor certificado: $1,507 \pm 0,029$ mg/L de Cd, con un factor de cobertura $k = 2$

- ❑ En 2001, el CENAM declaró su capacidad de medición (CMC) para Cd en agua, siendo reconocida e incluida en la base de datos (KCDB) del CIPM.
<http://kcdb.bipm.org/appendixC/default.asp>
- ❑ Los valores certificados para el material de referencia de Cd, son comparables con los valores de los materiales de referencia que emiten los INM signatarios del ARM.

➤ Resultados de la PA para Cd

$$ECM = \sqrt{b^2 + s^2}$$

$$ECMR = ECM/U$$

VALOR CERTIFICADO:

1.507 ± 0.029

mg/L

No. Lab.	mg/L				ECMR
	Promedio	Desv. Est.	Sesgo	ECM	
12	1.501	0.005	0.006	0.008	0.273
14	1.494	0.010	0.013	0.017	0.573
25	1.511	0.017	0.004	0.017	0.601
13	1.486	0.002	0.021	0.021	0.737
9	1.475	0.008	0.032	0.033	1.127
20	1.471	0.005	0.036	0.036	1.242
22	1.474	0.018	0.033	0.038	1.299
2	1.458	0.007	0.049	0.049	1.706
18	1.524	0.048	0.017	0.051	1.753
10	1.532	0.050	0.025	0.056	1.918
24	1.447	0.009	0.060	0.060	2.085
23	1.450	0.024	0.057	0.062	2.144
15	1.466	0.048	0.041	0.063	2.172
21	1.461	0.044	0.046	0.063	2.182
17	1.404	0.005	0.103	0.103	3.552

$ECMR_c (n_c)$ en PA (Cd)

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater:
% CV (s) y sesgo (b)
- U del valor certificado de Cd en agua $ECMR = 4,3$
- Este valor es mayor que el $ECMR$ obtenido por el historial de las PA desde el año 1996, la mayoría de los laboratorios obtuvieron un $ECMR < 2$

$$n_c = 3$$

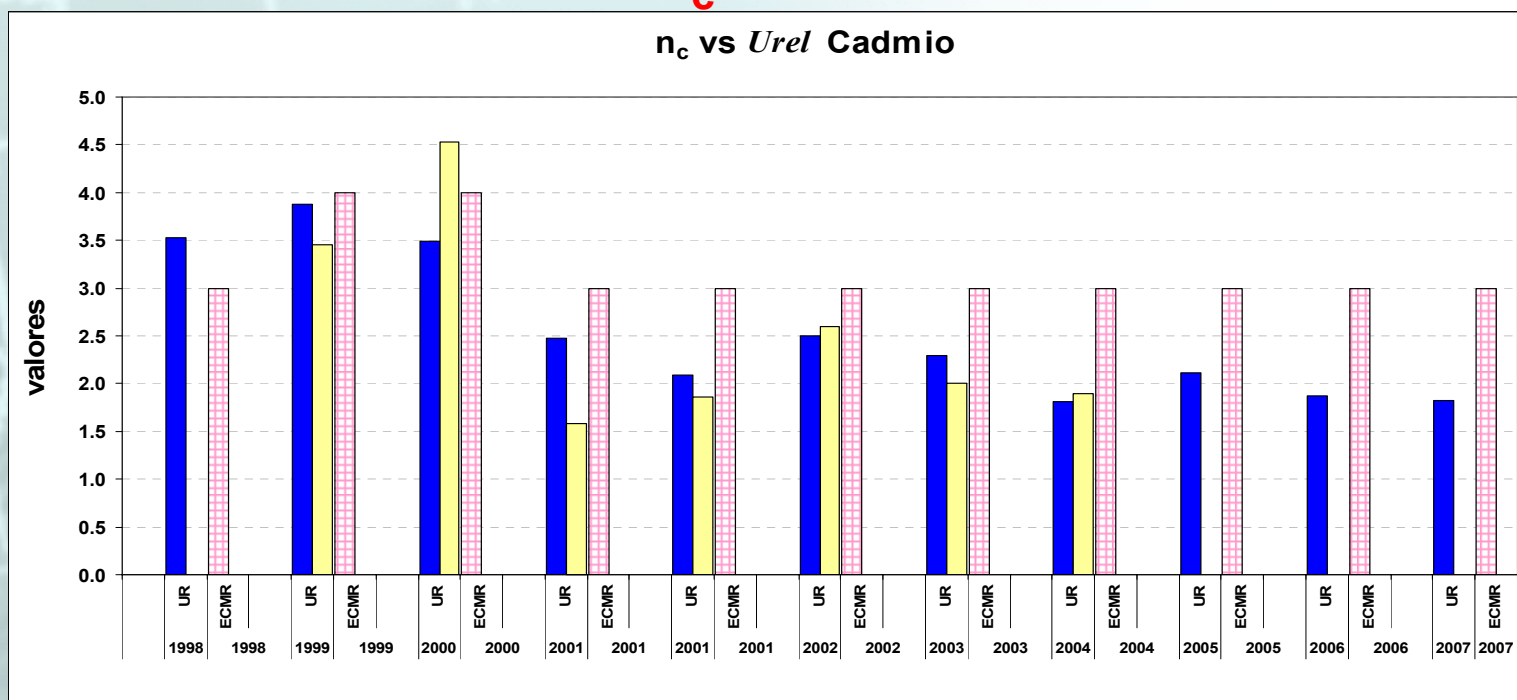
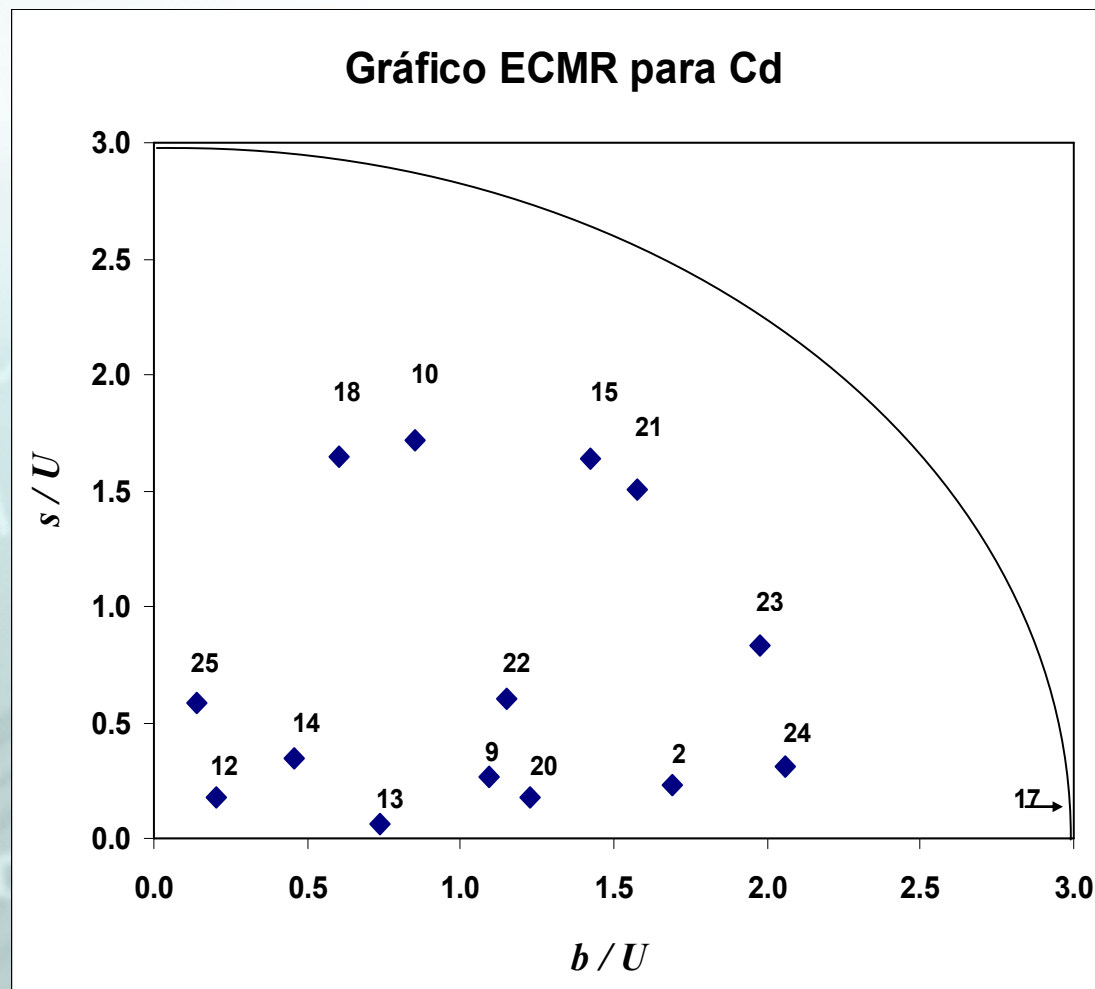


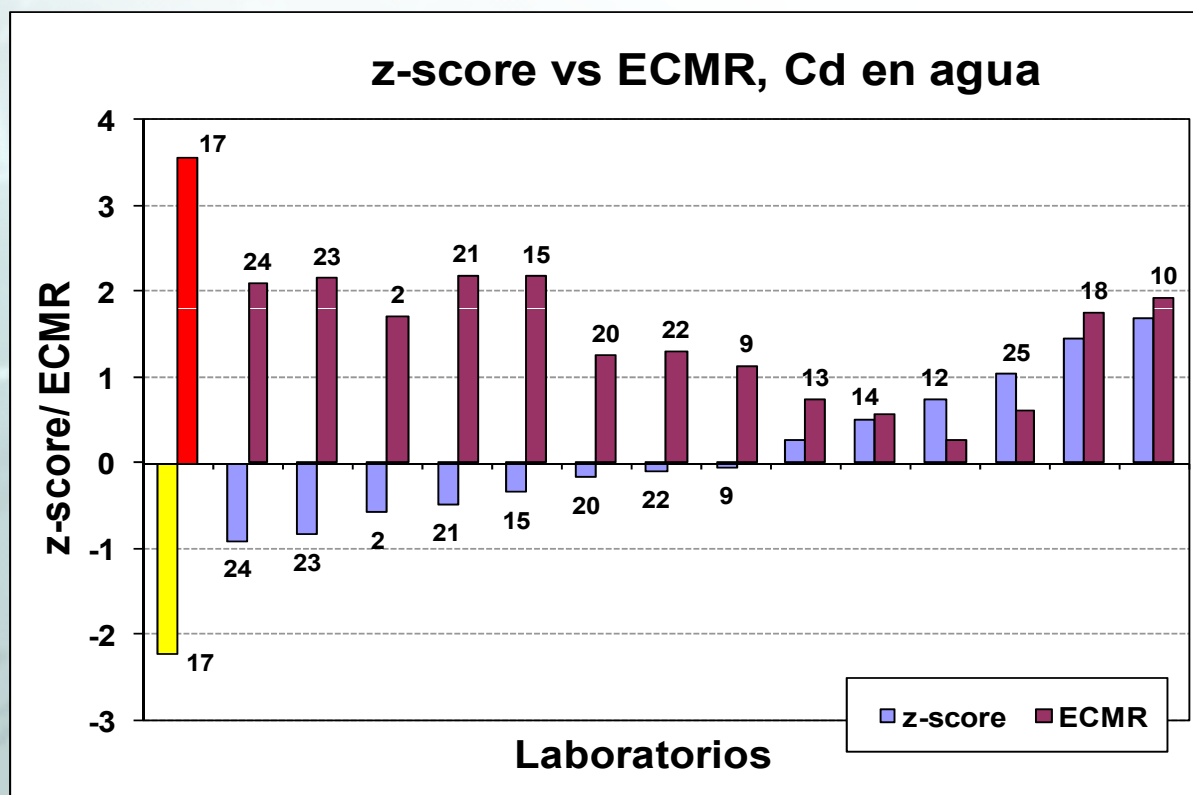
Gráfico de *ECMR*

$$ECMR = \sqrt{\left(\frac{b}{U}\right)^2 + \left(\frac{s}{U}\right)^2}$$



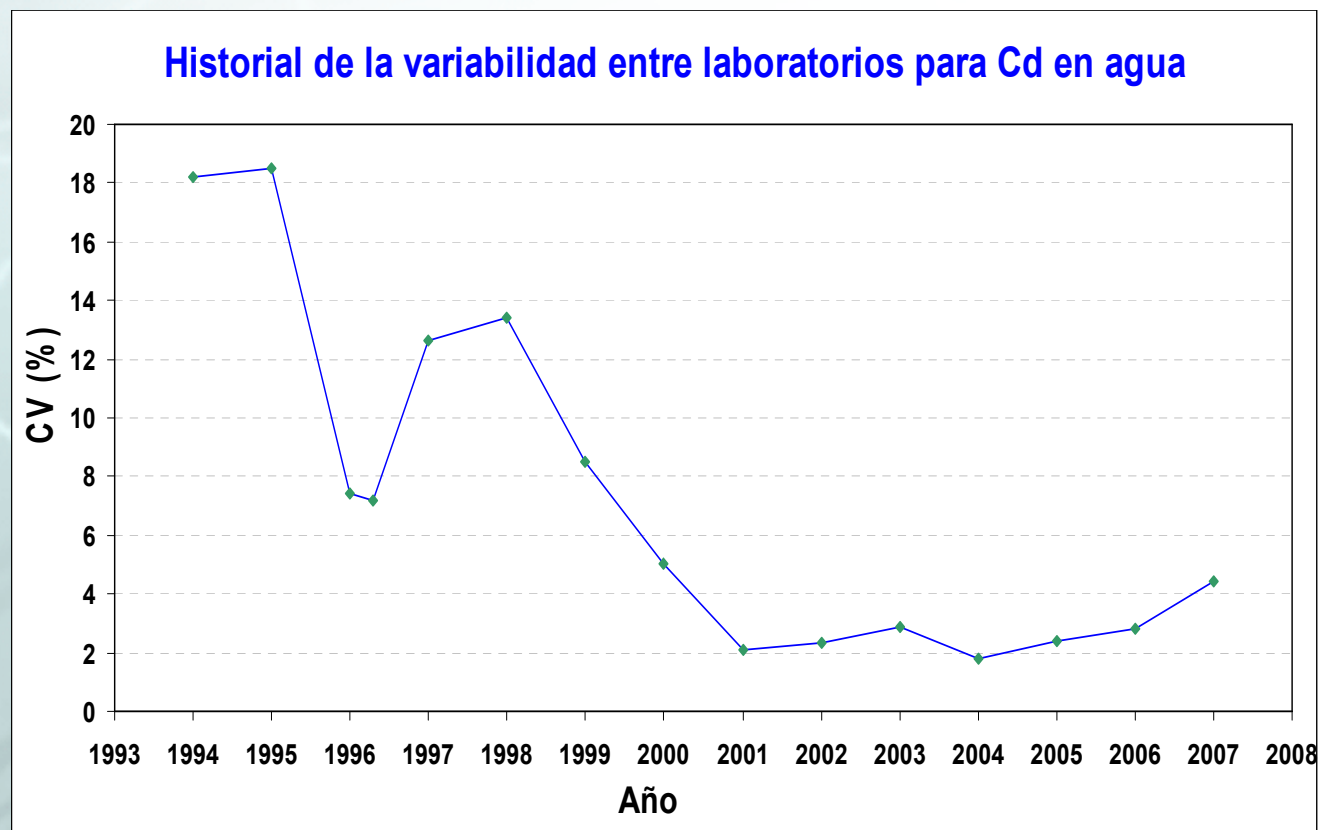
Resultados del *z*-score

- Prueba de valores extremos (ISO 5725-2:1994)
- Valor promedio de los participantes y
- Para σ_p , se estimó s



- el valor de $ECMR = 3$ es equivalente al valor de $z\text{-score} = 2$

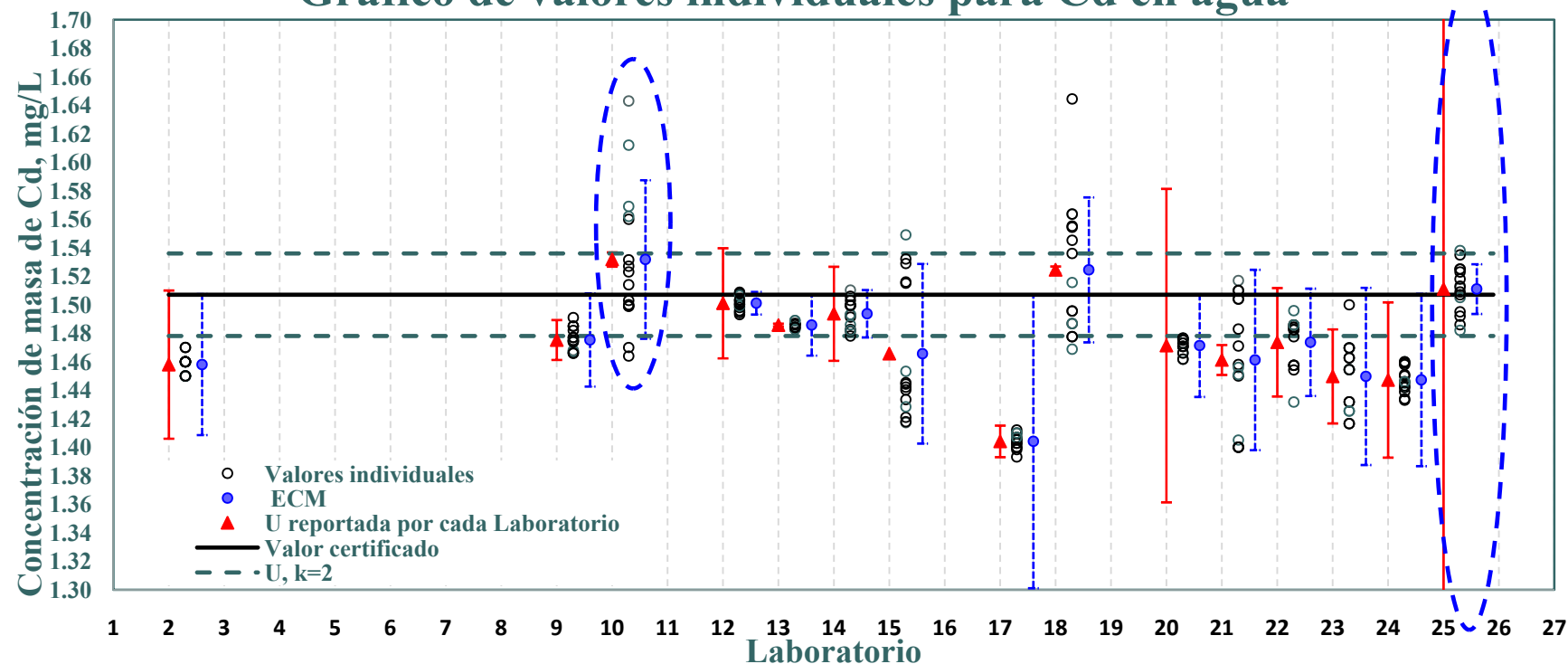
Historial de desempeño de los laboratorios para Cd en agua



Resultados para Cd

En PA recientes, se ha solicitado reportar la estimación de incertidumbre

Gráfico de valores individuales para Cd en agua



Conclusiones

- Se ha logrado integrar una **red confiable de 30 laboratorios** dedicados a este tipo de mediciones que han mostrado una mejora sensible en su competencia analítica.
- *ECM*, con respecto al *z-score*, permite **evaluar la competencia técnica** con respecto a **valores de referencia con trazabilidad al SI**, a través del INM y que a su vez tienen competencia demostrada.
- Esquema **es costoso** y lleva un tiempo considerable.
- Existe una limitada **disponibilidad de MRC** adecuados.
- Con el uso del *ECMR* también es posible utilizar **diversos lotes de MRC** para un ejercicio.

Conclusiones

- El *ECM* es un **estimador de la incertidumbre** que permite comparar el **desempeño de los laboratorios**.
- se motiva a que cada **laboratorio identifique cuidadosamente** cada una de las **magnitudes de influencia significativas**, y señale los campos específicos donde más atención se requiere.
- Es importante que **los organismos de acreditación promuevan** que los proveedores de las PA consideren los **aspectos de la trazabilidad** de los valores asignados que se emplean como parte del proceso de acreditación, de modo que se evalúen adecuadamente los resultados proporcionados por las mismas.

- [1] Garfield F., Quality assurance principles, AOAC Internacional, 1992.
- [2] NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- [3] NMX-AA-051-SCFI-2001, Análisis de aguas - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, NMX-AA-060-1981 Análisis de aguas - Determinación de Cd - Método colorimétrico de la ditizona.
- [4] NMX-EC-17025-IMNC-2006 (ISO/IEC-17025:2005)- Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- [5] ISO/IEC 17011:2004 Conformity assessment- General requirements for accreditation bodies accrediting conformity assessment bodies.
- [6] ILAC-G13:2007 Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes
- [7] NMX-EC-43/1-IMNC-2005 (ISO/IEC Guide 43-1:1997)–Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios- Parte 1- Desarrollo y funcionamiento de programas de ensayos de aptitud.
- [8] ISO Guide 35:2006 -Reference Materials - General and Statistical Principles for Certification.
- [9] ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- [10] NMX-CH-164-IMNC-2006 (ISO Guide 34:2000). Requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia.
- [11] NMX-CH-13528-IMNC-2007 (ISO-Guide 13528:2005) Métodos estadísticos para su uso en ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios
- [12] Arvizu R., Mitani Y., Perez A., Salas J.A., Biological and environmental reference materials in CENAM, Fresenius J. Anal. Chem, 370, 2001, pp. 156-159.
- [13] Mitani Y., Lara J., and Rodríguez A., Proficiency testing scheme for harmonization and comparability of analytical measurements, Accreditation and Quality Assurance, Springer Verlag, 424, 2008.
- [14] Thompson M., Ellison S., and Wood R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, 2006, pp. 145–196.
- [15] Eaton A. D., Clesceri L.S., Rice E. W., Greenberg A. E., Franson M.A., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition.

- **Agradecemos al personal de la División de Materiales Metálicos del Área de Metrología de Materiales, por su participación en la ejecución de las PA, especialmente a Aarón Rodríguez por su aportación con la información al presente documento.**